

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-065624

(43)Date of publication of application : 10.03.1995

(51)Int.Cl.

H01B 1/06

C08K 3/00

C08L101/00

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 05-214472

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 30.08.1993

(72)Inventor : KOSEKI KEIICHI

IWASAKI HIROYUKI

IZUMI YUZO

OTO NATSUKO

SAKURADA SATOSHI

(54) PROTON CONDUCTIVE THIN FILM ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the ion conductivity of a thin film electrolyte.

CONSTITUTION: A proton conductive solid electrolyte [ $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{WO}_3)_{12}/29\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{2/7}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}(\text{UO}_2\text{PO}_4)/3\text{H}_2\text{O}$ , etc.] is contained in or held by a high polymer fine porous film (normally, a carrier of alumina or the like is used,) and a proton conductive electrolytic solution is filled in the voids and is fixed. Ion conductivity level of no less than  $10^{-3}\text{S/cm}$  is thus achieved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-65624

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06		A		
C 0 8 K 3/00	K A A			
C 0 8 L 101/00				
H 0 1 M 8/02		P 9062-4K		
8/10		9444-4K		
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号	特願平5-214472	(71) 出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 5 年(1993) 8 月 30 日	(72) 発明者	古関 恵一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	岩崎 浩之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	出水 祐三 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号 東燃株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 久保田 耕平 (外 5 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性薄膜電解質

(57) 【要約】

【目的】 薄膜電解質のイオン伝導率を向上させる。

【構成】 高分子微多孔膜にプロトン伝導性固体電解質 [H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> (WO<sub>3</sub>)<sub>12</sub> · 2.9 H<sub>2</sub> O, ZrO (H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 7 H<sub>2</sub> O, H<sub>3</sub> O U O<sub>2</sub> PO<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub> O など] を含有又は保持させ (通常、アルミナ等の担体を用いる)、空孔中にプロトン伝導性電解質溶液を充填、固定する。10<sup>-3</sup> S/cm 以上のイオン伝導率が可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子微多孔膜の空孔中にプロトン伝導性の電解質溶液を充填、固定化した実質的に固体の薄膜電解質であり、かつ高分子微多孔膜にプロトン伝導性の固体電解質を保持させたことを特徴とするプロトン伝導性薄膜電解質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はプロトン伝導性薄膜電解質に係る。より詳しく述べると、高分子微多孔膜にプロトン導伝性固体電解質を担持し、さらにその空孔中に電解質溶液を含浸してなる薄膜電解質に関し、常温型燃料電池、水電解等の電解質への応用が期待される。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質膜としてはスルホン酸基をもつパーフルオロカーボン系の膜（商品名 N a f i o n<sup>®</sup>）に代表されるイオン交換膜やポリエチレンオキサイド（以下 P E O と称する）とアルカリ金属塩との複合体に代表されるイオン導電性材料などがあり、広く研究され、一部実用化されている。これらの膜は固体であるために液洩れがなく、加工し易く、コンパクトであるという利点をもっている。パーフルオロスルホン酸やパーフルオロカルボン酸などのイオン交換膜は化学的、熱的性質にすぐれ、正極や負極と一体化したコンパクトなセルを構成できるので食塩電解に利用され、さらに燃料電池や水電解等への応用も検討されている。P E O とアルカリ金属塩（L i C F<sub>3</sub> S O<sub>3</sub> , L i C l O<sub>4</sub> , L i A s F<sub>6</sub> など）との複合体は出力密度やエネルギー密度の大きな二次電池や一次電池、エレクトロクロミック素子やセンサーへの応用が期待されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 固体高分子電解質膜を用いる系では電気エネルギー効率が膜の電気抵抗によるオーム損のために低下するという問題がある。P E O とアルカリ金属塩との複合体のようなイオン伝導体を用いた固体高分子電解質膜は固体であるという利点があるが、拡散、アルカリ、塩などの水溶液系に比して常温では比伝導率が 2 ～ 3 桁低く、膜のオーム損の制約から用途が限定される。例えば、50 μ m の膜厚で常温における比伝導率が 10<sup>-6</sup> S · cm<sup>-1</sup> であるような電解質膜の実効抵抗は 5000 ohmcm<sup>-1</sup> となる。電気抵抗を下げるためには薄膜化が一つの解決策であるが、主として力学的強度の制約から限界がある。

【0004】 このような事情に鑑みて、本発明者らは、固体高分子多孔質薄膜の孔中に電解質溶液を充填し固定化して電解質薄膜を構成することによって上記問題点を解決することを検討し、成功をおさめているが、電解質薄膜の実用化、応用の拡大を図るためにはイオン導電率をより高めることが望まれる。（特開平 1-158051 号、特開平 2-291607 号公報参照）

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を達成するために、高分子微多孔膜の空孔中にプロトン伝導性の電解質溶液を充填、固定化した実質的に固体の薄膜電解質であり、かつ高分子微多孔膜にプロトン伝導性の固体電解質を含有又は保持させたことを特徴とするプロトン伝導性薄膜電解質を提供する。

【0006】 前記の如く、本出願人が先に開示している電解質薄膜は実質的に固体として取扱うことができるにもかかわらず、電解質溶液を利用するので高いイオン導電率が得られるが、それでも 10<sup>-3</sup> S/cm 程度が限度である。一方、プロトン系イオン伝導性電解質として H<sub>3</sub> P O<sub>4</sub> ( W O<sub>3</sub> )<sub>12</sub> · 2.9 H<sub>2</sub> O, Z r O ( H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> )<sub>2</sub> · 7 H<sub>2</sub> O, H<sub>3</sub> O U O<sub>2</sub> P O<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub> O などが知られており、これらでは 10<sup>-3</sup> S/cm を越えるイオン導電性も報告されている。しかしながら、これらはそのまま電解質として燃料電池などとして使用できるわけではない。

【0007】 しかし、本発明により、上記の如き高いイオン伝導性を有するプロトン系イオン導伝性電解質を、高分子微多孔膜に保持し、かつ空孔中にプロトン導電性の電解質を充填、固定化することにより、燃料電池などに使用可能な高イオン伝導率の電解質薄膜を得ることができた。これにより、実質的に固体として取り扱うことができる薄膜電解質において、10<sup>-3</sup> S/cm<sup>-1</sup> を越える高いイオン伝導率を得ることも可能になった。

【0008】 高分子微多孔膜としては、膜厚が 0.1 ミクロン～50 ミクロン、空孔率が 40～90%、破断強度が 200 kg/cm<sup>2</sup> 以上、平均貫通孔径が 0.001 ミクロン～0.7 ミクロンのものが好ましく使用される。好適な膜厚は 0.1～50 μ m である。膜材料や製造方法によっても左右されるが、一般に 0.1 μ m 未満では実用強度や取扱い、作業性の面で不利となり、50 μ m を越えると実効抵抗が大きくなる。

【0009】 好適な空孔率は 40～90% である。40% 以下ではプロトン導電性電解質溶液の量が少なすぎて、十分なイオン導電率が得られにくい。一方、90% を越えると実用的な薄膜強度を得ることが困難となる。破断強度は 200 kg/cm<sup>2</sup> 以上が好適である。破断強度がこれより小さいと、製膜、電解液の含浸、あるいは製品組立工程における加工処理を難しくする。

【0010】 平均貫通孔径は 0.001 μ m～0.7 μ m が好適である。平均貫通孔径が小さいとイオン伝導性が小さくなり、一方、大きすぎると電解質溶液を固定化し、漏出防止することが困難になる。高分子微多孔膜の材料として、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロポリエチレン等を用いることができる。薄膜の材料としては、化学的、電気化学的安定性の面から例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ

3

フッ化ビニリデンを用いることができるがこれらに限定されない。ポリオレフィンを用いるに際しては、特に重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上のポリオレフィンが好適である。

【0011】薄膜に担持するプロトン伝導性固体電解質としては、 $H_3PO_4(WO_3)_{12} \cdot 29H_2O$ 、 $ZrO(H_2SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 、 $H_3O(UO_2PO_4 \cdot 3H_2O)$ 等が使用できる。またこれらに限定されない。例えば $H_3PO_4(WO_3)_{12} \cdot 29H_2O$ 及び $ZrO(H_2SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ については、S. K. Mohapatra, G. D. Boyd, F. G. Storz, S. Wagner and F. Wudl, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 805等の報告があり、室温で $0.1 [S/cm]$ のイオン伝導率が報告されている。 $H_3O(UO_2PO_4 \cdot 3H_2O)$ については、A. I. Howe, S. M. Sheffield, P. E. Childs and M. G. Shilton, Thin Solid Films 67(1980) 365の研究例があり、室温で $5 \times 10^{-3} [S/cm]$ のイオン伝導率との報告がある。

【0012】プロトン伝導性固体電解質は直接に薄膜に担持させることも考えられるが、一般的には、無機質担体に担持させ、これを薄膜に保持する。担体としてはアルミナ、シリカ等の触媒担体として知られているものを用いることができる。担体の粒径としては一般に $100 \sim 800nm$ 程度の超微粒子がよい。具体的には、超微粒子(粒径： $10 \sim 80nm$ )のアルミナまたはシリカの担体をまず上記薄膜に固定化させる。固定化方法としては、

① 薄膜に超微粒子を均一に散布したのち、ブロワー等で余分な粒子を除去した後、温度を上げてプレスする。温度は薄膜の材質や厚みで異なるが、一般にガラス転移温度付近 $\pm 15^\circ C$ 程度が好ましい。

【0013】② 薄膜にシリカ、アルミナ等超微粒子担体の前駆体を含浸させ、反応によりシリカ、アルミナ等を形成する。などが実施可能であるが、要は、薄膜に保持され、かつ空孔中で電解質溶液と接触できるように露出していれればよい。プロトン伝導性固体電解質の量はできるだけ多くすることが好ましい。プロトン伝導性電解質がイオン伝導率の主な担い手であり、その量を多くすることでイオン伝導率を上げるためである。

【0014】薄膜の空孔に充填し、固定化する電解質溶液としては、本出願人が既に開示している前記先願に開示のものその他を広く使用できるが、例えば、ベンゾニトリル、ベンジルシアナイド、1-フェニル-1-シクロプロパンカルボニトリル、DL-2-フェニルブチロニトリル、4-フェニルブチロニトリル、2,2-ジフェニルプロピオニトリル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテルの少なくとも1種と過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩及びこれにプロトン供与体を加えてなる電解質の溶液が使用可能であるがこれに限定されない。

4

【0015】電解質溶液は、それ自体プロトン伝導性であるが、高プロトン伝導性固体電解質を保持する薄膜の空孔中であって、高プロトン伝導性固体電解質間の界面インピーダンスを下げる効果と、ガスシール性を付与する作用を有する。図1に、本発明の薄膜電解質の内部組織を模式的に示す。微多孔性薄膜の高分子網状組織1の間に担体微粒子2が充填され保持され、この担体微粒子2の表面にプロトン伝導性固体電解質が担持されている。そして、空孔中の残る間隙をプロトン伝導性の電解質溶液3が充填し、プロトン伝導性固体電解質の界面に介在している。

【0016】

【実施例】

実施例1

二軸延伸して得た25ミクロン厚ポリエチレン微多孔膜(空孔率41%、平均貫通孔径 $0.25 \mu m$ 、破断強度 $250 kg/cm^2$ )に平均粒径 $500nm$ のアルミナ超微粒子を散布した後、 $120^\circ C$ で60分ホットプレスで加圧した。その後、5%- $H_3PO_4(WO_3)_{12} \cdot 29H_2O$ の水溶液を含浸させてから $100^\circ C$ で乾燥させた。

【0017】得られた担持薄膜に電解質溶液として、2-フェニルブチロニトリルに85%磷酸水溶液とポリエチレングリコールジメチルエーテルを1:8:1で混合した溶液を含浸した。其の結果、イオン伝導率が $3 \times 10^{-3} S/cm$ で $10^{-3} S/cm$ を越えた薄膜担持電解質が得られた(膜厚 $45 \mu m$ )。

【0018】上記と同様にして、但し、アルミナ超微粒子及び $H_3PO_4(WO_3)_{12} \cdot 29H_2O$ の含浸なしで作製した薄膜電解質では、イオン伝導率が $4.5 \times 10^{-4} S/cm$ であった。

【0019】実施例2

実施例1と同様にして、ポリエチレン微多孔膜にシリカ微粒子( $5.5 \mu m$ 径)を散布、加圧後、モリブドリン酸 $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ が40wt%、リン酸が50%、プロピレンカーボネートが10wt%からなる溶液を含浸させて電解質薄膜を作製した。

【0020】この電解質薄膜のイオン伝導率は $1.01 \times 10^{-3} S/cm$ であった。比較のため、上記と同様で、シリカ微粒子及びモリブドリン酸を含浸しない薄膜電解質を作製したところ、イオン伝導率は $2.47 \times 10^{-4} S/cm$ であった。

【0021】

【発明の効果】本発明のプロトン導伝性薄膜電解質は空孔中に電解質溶液を固定化した実質的に固体の薄膜電解質においてイオン伝導率を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜電解質内部の模式図である。

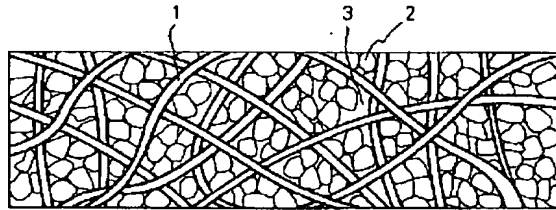
【符号の説明】

1…高分子

2…担体

3…電解質溶液

【図 1】



1…高分子網状組織  
 2…プロトン導伝性固体電解質担体  
 3…電解質溶液

---

 フロントページの続き

(72) 発明者 大戸 奈津子  
 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1  
 号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 櫻田 智  
 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1  
 号 東燃株式会社総合研究所内